

Original document

# COMPOSITE GRAPHITIC PARTICLE, ITS MANUFACTURING METHOD, NEGATIVE ELECTRODE FOR LITHIUM ION SECONDARY BATTERY, AND LITHIUM ION SECONDARY BATTERY

Publication number: JP2004063321

Publication date: 2004-02-26

Inventor: EGUCHI KUNHIKO; NAGAYAMA KATSUHIRO; HATANO HITOMI;  
YUYA SATOSHI; KITAGAWA JUNICHI; TABAYASHI KAZUAKI

Applicant: JFE CHEMICAL CORP

Classification:

- international: **H01M4/02; H01M4/58; H01M10/40; H01M4/02; H01M4/58; H01M10/36;**  
(IPC1-7): H01M4/58; H01M4/02; H01M10/40

- european:

Application number: JP20020221239 20020730

Priority number(s): JP20020221239 20020730

[View INPADOC patent family](#)

[Report a data error here](#)

## Abstract of JP2004063321

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide composite graphitic particles having high discharge capacity and initial charge-discharge efficiency as a negative electrode material for a lithium ion secondary battery, and capable of providing an excellent high-rate characteristic and an excellent cycle characteristic, to provide a method for manufacturing the composite graphitic particles with high productivity by restraining fusion in graphatization, to provide a negative electrode for a lithium ion secondary battery using the composite graphitic particles, and to provide a lithium ion secondary battery having the above battery characteristics.

**SOLUTION:** These composite graphitic particles are prepared by first forming a graphite granulated substance A formed by aggregating a plurality of scale-like graphite pieces, and then filling and coating the internal voids and the outside surfaces of the granulated substance A with carbonaceous layers B having crystallinity lower than the granulated substance A. The composite graphitic particles are characterized by that the carbonaceous layer B contains carbonaceous fine particles. This negative electrode for a lithium ion secondary battery is provided by using the composite graphitic particles. This lithium ion secondary battery is provided by using the negative electrode.

COPYRIGHT: (C)2004,JPO

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-63321

(P2004-63321A)

(43) 公開日 平成16年2月26日(2004.2.26)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F 1	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/58	HO 1 M 4/58	5 H 0 2 9
HO 1 M 4/02	HO 1 M 4/02	5 H 0 5 0
HO 1 M 10/40	HO 1 M 10/40	Z

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願2002-221239 (P2002-221239)	(71) 出願人	591067794
(22) 出願日	平成14年7月30日(2002. 7. 30)		J F E ケミカル株式会社
			東京都台東区蔵前二丁目17番4号
		(74) 代理人	100080159
			弁理士 渡辺 望移
		(74) 代理人	100090217
			弁理士 三和 晴子
		(72) 発明者	江口 邦彦
			千葉県千葉市中央区川崎町1番地 川崎製
			鉄株式会社技術研究所内
		(72) 発明者	長山 勝博
			千葉県千葉市中央区川崎町1番地 川崎製
			鉄株式会社技術研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 複合黒鉛質粒子およびその製造方法ならびにリチウムイオン二次電池用負極およびリチウムイオン二次電池

## (57) 【要約】

【課題】 リチウムイオン二次電池用負極材料として、高い放電容量および初期充放電効率、さらに優れたハイレート特性およびサイクル特性が得られる複合黒鉛質粒子、および該複合黒鉛質粒子を黒鉛化時の融着などを抑制して生産性良く製造する方法、ならびに該複合黒鉛質粒子を用いるリチウムイオン二次電池用負極、および上記電池特性を有するリチウムイオン二次電池の提供。

【解決手段】 複数の鱗片状の黒鉛が集合して形成された黒鉛造粒物(A)と、該黒鉛造粒物(A)の内部空隙および／または外表面に、該黒鉛造粒物(A)よりも結晶性の低い炭素質層(B)が、充填および／または被覆されてなる複合黒鉛質粒子であって、前記炭素質層(B)が炭素質微粒子を含むことを特徴とする複合黒鉛質粒子、ならびに該複合黒鉛質粒子を用いたリチウムイオン二次電池用負極およびそれを用いたリチウムイオン二次電池。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

複数の鱗片状の黒鉛が集合して形成された黒鉛造粒物 (A) と、該黒鉛造粒物 (A) の内部空隙および／または外表面に、該黒鉛造粒物 (A) よりも結晶性の低い炭素質層 (B) が、充填および／または被覆されてなる複合黒鉛質粒子であって、前記炭素質層 (B) が炭素質微粒子を含むことを特徴とする複合黒鉛質粒子。

## 【請求項 2】

前記複合黒鉛質粒子の平均粒子径が  $5 \sim 100 \mu\text{m}$  であり、前記炭素質微粒子 (C) の平均粒子径が  $0.005 \sim 0.5 \mu\text{m}$  であり、かつ前記炭素質層 (B) 中の炭素質微粒子 (C) の含有量が  $0.1 \sim 30$  質量%であることを特徴とする請求項 1 に記載の複合黒鉛質粒子。 10

## 【請求項 3】

前記複合黒鉛質粒子中の黒鉛造粒物 (A) の含有量が  $70 \sim 99$  質量%、かつ前記複合黒鉛質粒子中の炭素質層 (B) の含有量が  $30 \sim 1$  質量%であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の複合黒鉛質粒子。

## 【請求項 4】

前記複合黒鉛質粒子の炭素網面層の面間隔 ( $d_{002}$ ) が  $0.3365 \text{ nm}$  以下、ラマンスペクトルの  $1360 \text{ cm}^{-1}$  のピーク強度 ( $I_{1360}$ ) と  $1580 \text{ cm}^{-1}$  のピーク強度 ( $I_{1580}$ ) の強度比 ( $I_{1360} / I_{1580}$ ) が  $0.05$  以上  $0.40$  未満であることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の複合黒鉛質粒子。 20

## 【請求項 5】

複数の鱗片状の黒鉛が集合して形成された球状または楕円体状の黒鉛造粒物 (A) の内部空隙および／または外表面に、炭素質微粒子 (C) を含有するメソフェーズ前駆体を充填および／または被覆する工程と、

前記工程によって黒鉛造粒物 (A) の内部空隙および／または外表面に形成された充填物および／または被覆物中のメソフェーズ前駆体の揮発分量が  $2$  質量%以上  $8$  質量%未満となるように焼成する工程と、

前記工程で得られた焼成物を  $900 \sim 3200^\circ\text{C}$  で熱処理する工程とを有することを特徴とする複合黒鉛質粒子の製造方法。

## 【請求項 6】

請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の複合黒鉛質粒子を用いたことを特徴とするリチウムイオン二次電池用負極。 30

## 【請求項 7】

請求項 6 に記載のリチウムイオン二次電池用負極を用いたことを特徴とするリチウムイオン二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、複合構造を有する複合黒鉛質粒子およびその製造方法、ならびに該複合黒鉛質粒子を用いたリチウムイオン二次電池用負極およびそれを用いた、放電容量および初期充放電効率が高く、ハイレート特性およびサイクル特性にも優れるリチウムイオン二次電池に関する。 40

## 【0002】

## 【従来の技術】

近年、電子機器の小型化あるいは高性能化に伴い、電池の高エネルギー密度化に対する要望はますます高まっている。この状況のなか、負極にリチウムを利用したリチウム二次電池はエネルギー密度が高く、高電圧化が可能であるという利点を有することから注目されている。

このリチウム二次電池では、リチウム金属をそのまま負極として用いるので、充電時にリチウムがデンドライト状に析出して負極が劣化するため、充放電サイクルが短いことが知 50

られている。また、デンドライト状に析出したリチウムがセパレータを貫通して、正極に達し短絡する可能性もある。

#### 【0003】

このため正・負極用各材料を、それぞれリチウムイオンの担持体として機能する、酸化還元電位の異なる二種類の層間化合物で構成し、充放電過程における非水溶媒の出入を層間で行うようにしたリチウムイオン二次電池が検討されている。

#### 【0004】

この負極材料として、リチウムイオンを吸蔵・放出する能力を有し、リチウム金属の析出を防止し得る炭素材料を用いることが提案されている。炭素材料としては黒鉛結晶性構造または乱層構造などの多種多様な構造、組織、形態のものが知られており、それにより充放電時の作動電圧を初めとする電極性能が大きく異なる。中でも、特に充放電特性に優れ、高い放電容量と電位平坦性を示す黒鉛が有望視されている（特公昭62-23433号公報等）。

#### 【0005】

黒鉛材料は、結晶性黒鉛構造が発達するほど、リチウムとの層間化合物を安定して形成しやすく、多量のリチウムが炭素網面の層間に挿入されるので、高い放電容量が得られることが報告されている（電気化学および工業物理化学、61（2）、1383（1993）など）。リチウムの挿入量により種々の層構造を形成し、それらが共存する領域では平坦でかつリチウム金属に近い高い電位を示す（J. Electrochem. Soc., Vol. 140, 9, 2490（1993）など）。このことから、組電池にした場合には、高出力を得ることが可能となり、一般的に炭素負極材料の理論容量（限界値）は、最終的に黒鉛とリチウムとの理想的な黒鉛層間化合物LiC<sub>6</sub>が形成された場合の放電容量372mAh/gとされている。

#### 【0006】

一方、黒鉛を負極材料としたリチウムイオン二次電池は、黒鉛の結晶性が高くなるに伴い、初回の充電時に黒鉛表面で電解液の分解などの電池反応に関与しない副反応が起こりやすく、その後の充電-放電過程で電気量として取り出すことができない不可逆容量（＝初回の充電容量－初回の放電容量）の増加が著しく、初回の放電時に数十から数百mAh/gレベルの放電容量ロスを示すという問題がある（J. Electrochem. Soc., Vol. 117, 222（1970）など）。

#### 【0007】

上記電解液の分解などの副反応は、分解生成物が黒鉛（炭素）表面に堆積・成長し、電子が黒鉛表面から溶媒などに直接移動できない程度の厚さとなるまで継続する。また溶媒分子とリチウムイオンとがコインターカレートして黒鉛表面層が剥げ落ち、新たに露出した黒鉛表面が電解液と反応することにより不可逆容量が大きくなる場合があること、すなわち初期充放電効率が低いことも報告されている（J. Electrochem. Soc., Vol. 137, 2009（1990））。

#### 【0008】

このような不可逆容量の増加（低い初期充放電効率）は、二次電池中への正極材の追加により補償することができるが、余分な正極材の添加は、エネルギー密度の減少という新たな問題を生じるため、避けることが望ましい。

#### 【0009】

上記のように黒鉛を負極炭素材料として用いたリチウムイオン二次電池では、高い放電容量と低い不可逆容量とは相反する要求であるが、これを解決するものとして、高結晶性黒鉛材料（核）の表面を低結晶性材料で被覆して多層構造とする方法も提案されている。大別すれば、

（1）核となる高結晶性黒鉛材料の表面を、プロパン、ベンゼンなどの有機化合物の熱分解ガスを用いて低結晶性炭素で被覆するもの（特開平4-368778号公報、特開平5-275076号公報）、

#### 【0010】

(2) 核となる高結晶性黒鉛材料に、ピッチなどの炭素材料を液相で被覆あるいは含浸した後、1000℃程度の温度で焼成して表層に炭素質物を形成するもの（特開平5-121066号公報、特開平5-217604号公報、特開平6-84516号公報、特開平11-54123号公報、特開2001-229924号公報）、

(3) 黒鉛結晶性材料あるいは生コークスなどの黒鉛前駆体を、酸化性雰囲気中気相または液相で300℃程度で酸化処理するもの（特開平10-326611号公報、特開平10-218615号公報）、

(4) さらに(1)～(3)を組み合わせたもの（特開平10-214615号公報、特開平10-284080号公報）などである。

#### 【0011】

10

しかしながら、上記(1)、(4)の方法は、工業的生産の観点からは製造工程が煩雑でコストが高いという問題があり、また(1)の方法は被覆厚みのコントロールが困難なため安定して高い電極性能や粉体性能を発揮させることができないという問題がある。

#### 【0012】

上記(2)の方法は、1000℃程度で焼成した際に被覆黒鉛同士が強固に接着し、解砕時に被膜が剥離するなどして、表層の均質性や厚みのコントロールが困難なため安定して高い電極性能や粉体性能を発揮させることができないという問題がある。

#### 【0013】

上記(3)の方法において、高い初期充放電効率を得るためには、高度に酸化する必要があるが、これによって表層のみならず、結晶性黒鉛材料の内部（核）の結晶性をも低下させてしまい、放電容量の低下を引き起こす問題がある。

20

#### 【0014】

また、従来いずれの方法も近年の高い放電容量、ハイレート特性（急速充放電特性）、サイクル特性の要求に対して性能が不足する。そこで、高い放電容量を得るために、(5)天然黒鉛をはじめとする高結晶性の黒鉛質粒子を核とした複合黒鉛質粒子が提案されている（例えば、特開2001-89118号公報）。しかし、一般に天然黒鉛は粒子形状が扁平状であり、負極を形成した場合に黒鉛粒子が一方向に配向しやすく、ハイレート特性やサイクル特性の低下を招く原因となっていた。

#### 【0015】

また、上記(5)の複合黒鉛質粒子は、電解液と反応性の高い黒鉛表面が露出し不可逆容量が高いものである。また、コークス粉末由来の高結晶性黒鉛質粒子（核）が、粒子内の結晶が一方向に配向しているものであり、負極を形成した場合に黒鉛粒子が一方向に配向しやすく、ハイレート特性やサイクル特性の低下を生じていた。すなわち、一つの複合黒鉛質粒子の中に複数の高結晶性黒鉛（核）を介在させて粒子内の結晶配向をランダム化させた場合には、複数の高結晶性黒鉛を造粒するために大量のタールピッチ被膜が必要となり、放電容量の低下を招く。そのため、タールピッチ被膜を薄膜化すると複合黒鉛質粒子の強度が低くなり、負極を形成した場合に容易に変形、破壊し、ハイレート特性、サイクル特性や初期充放電効率の低下を生じる問題がある。

30

#### 【0016】

##### 【発明が解決しようとする課題】

40

そこで、本発明は、上記のような状況に鑑みてなされたものであり、リチウムイオン二次電池用負極材料として用いたときに、高い放電容量および高い初期充放電効率（不可逆容量が小さい）、さらに優れたハイレート特性およびサイクル特性がともに得られる複合黒鉛質粒子、および黒鉛化時の融着などを抑制しつつ生産性良く製造する方法、ならびにこの複合黒鉛質粒子を用いるリチウムイオン二次電池用負極、および上記電池特性を有するリチウムイオン二次電池を提供することを目的とする。

#### 【0017】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者は、複数の鱗片状の黒鉛から形成された球状あるいは楕円体状の黒鉛造粒物に、炭素質微粒子が分散されたメソフェーズ前駆体を充填および／または被覆し、特定の揮発

50

分を含有するように焼成した後、必要に応じて解砕し、非酸化性雰囲気中で熱処理することにより、熔融粘度が高くなり、熱処理時の材料同士の融着を抑制できることを見出した。焼成時にわずかに融着を生じてても解砕による被覆物の剥離を抑制することができる。そして、外表面に低結晶性の炭素質物の薄膜が均一でかつ強固に密着された複合黒鉛質粒子が製造できることを見出した。また、こうして得られた、特有の構造を有する複合黒鉛質粒子は、高い放電容量を有し、不可逆容量の増加が抑制されるため高い初期充放電効率を示し、さらに優れたハイレート特性およびサイクル特性を有する。また、高密度で負極を形成した場合においても、電池性能が維持されることを見出した。

#### 【0018】

これは、メソフェーズ前駆体が焼成される際、炭素質微粒子の作用によって、外側表面の炭素質層からなる被膜の結晶構造が適度に乱され、ランダムな配向をなすため、高い初期充放電効率と優れたハイレート特性の発現に寄与したものと考えられる。また、高い結晶性を有する黒鉛によって高い放電容量が得られると同時に、複数の鱗片状黒鉛を球状に造粒したことで、優れたサイクル特性、ハイレート特性を実現することができる、と考えられる。さらに、複数の鱗片状黒鉛を球状に造粒したことで、適度な空隙や凹凸が形成され、これにメソフェーズ前駆体が充填および／または被覆されることにより、両者の界面がアンカー効果によって強固に密着したものと考えられる。

#### 【0019】

すなわち、本発明は、複数の鱗片状の黒鉛が集合して形成された黒鉛造粒物（A）と、該黒鉛造粒物（A）の内部空隙および／または外表面に、該黒鉛造粒物（A）よりも結晶性の低い炭素質層（B）が、充填および／または被覆されてなる複合黒鉛質粒子であって、前記炭素質層（B）が炭素質微粒子を含むことを特徴とする複合黒鉛質粒子を提供する。

#### 【0020】

前記複合黒鉛質粒子の平均粒子径が $5 \sim 100 \mu\text{m}$ であり、前記炭素質微粒子（C）の平均粒子径が $0.005 \sim 0.5 \mu\text{m}$ であり、かつ前記炭素質層（B）中の炭素質微粒子（C）の含有量が $0.1 \sim 30$ 質量%であることが好ましい。

#### 【0021】

また、前記複合黒鉛質粒子中の黒鉛造粒物（A）の含有量が $70 \sim 99$ 質量%、かつ前記複合黒鉛質粒子中の炭素質層（B）の含有量が $30 \sim 1$ 質量%であることが好ましい。

#### 【0022】

前記複合黒鉛質粒子の炭素網面層の面間隔（ $d_{002}$ ）が $0.3365 \text{ nm}$ 以下、ラマンスペクトルの $1360 \text{ cm}^{-1}$ のピーク強度（ $I_{1360}$ ）と $1580 \text{ cm}^{-1}$ のピーク強度（ $I_{1580}$ ）の強度比（ $I_{1360}/I_{1580}$ ）が $0.05$ 以上 $0.40$ 未満であることが好ましい。

#### 【0023】

さらに、本発明は、前記複合黒鉛質粒子を製造する方法として、複数の鱗片状の黒鉛が集合して形成された球状または楕円体状の黒鉛造粒物（A）の内部空隙および／または外表面に、炭素質微粒子（C）を含有するメソフェーズ前駆体を充填および／または被覆する工程と、

前記工程によって黒鉛造粒物（A）の内部空隙および／または外表面に形成された充填物および／または被覆物中のメソフェーズ前駆体の揮発分量が $2$ 質量%以上 $8$ 質量%未満となるように焼成する工程と、

前記工程で得られた焼成物を $900 \sim 3200^\circ\text{C}$ で熱処理する工程とを有することを特徴とする複合黒鉛質粒子の製造方法を提供する。

#### 【0024】

また、本発明は、前記複合黒鉛質粒子を用いたことを特徴とするリチウムイオン二次電池用負極、および該リチウムイオン二次電池用負極を用いたことを特徴とするリチウムイオン二次電池を提供する。

#### 【0025】

【発明の実施の形態】

分を含有するように焼成した後、必要に応じて解砕し、非酸化性雰囲気中で熱処理することにより、熔融粘度が高くなり、熱処理時の材料同士の融着を抑制できることを見出した。焼成時にわずかに融着を生じても解砕による被覆物の剥離を抑制することができる。そして、外表面に低結晶性の炭素質物の薄膜が均一でかつ強固に密着された複合黒鉛質粒子が製造できることを見出した。また、こうして得られた、特有の構造を有する複合黒鉛質粒子は、高い放電容量を有し、不可逆容量の増加が抑制されるため高い初期充放電効率を示し、さらに優れたハイレート特性およびサイクル特性を有する。また、高密度で負極を形成した場合においても、電池性能が維持されることを見出した。

#### 【0018】

これは、メソフェーズ前駆体が焼成される際、炭素質微粒子の作用によって、外側表面の炭素質層からなる被膜の結晶構造が適度に乱され、ランダムな配向をなすため、高い初期充放電効率と優れたハイレート特性の発現に寄与したものと考えられる。また、高い結晶性を有する黒鉛によって高い放電容量が得られると同時に、複数の鱗片状黒鉛を球状に造粒したことで、優れたサイクル特性、ハイレート特性を実現することができる、と考えられる。さらに、複数の鱗片状黒鉛を球状に造粒したことで、適度な空隙や凹凸が形成され、これにメソフェーズ前駆体が充填および／または被覆されることにより、両者の界面がアンカー効果によって強固に密着したものと考えられる。

#### 【0019】

すなわち、本発明は、複数の鱗片状の黒鉛が集合して形成された黒鉛造粒物（A）と、該黒鉛造粒物（A）の内部空隙および／または外表面に、該黒鉛造粒物（A）よりも結晶性の低い炭素質層（B）が、充填および／または被覆されてなる複合黒鉛質粒子であって、前記炭素質層（B）が炭素質微粒子を含むことを特徴とする複合黒鉛質粒子を提供する。

#### 【0020】

前記複合黒鉛質粒子の平均粒子径が $5 \sim 100 \mu\text{m}$ であり、前記炭素質微粒子（C）の平均粒子径が $0.005 \sim 0.5 \mu\text{m}$ であり、かつ前記炭素質層（B）中の炭素質微粒子（C）の含有量が $0.1 \sim 30$ 質量％であることが好ましい。

#### 【0021】

また、前記複合黒鉛質粒子中の黒鉛造粒物（A）の含有量が $70 \sim 99$ 質量％、かつ前記複合黒鉛質粒子中の炭素質層（B）の含有量が $30 \sim 1$ 質量％であることが好ましい。

#### 【0022】

前記複合黒鉛質粒子の炭素網面層の面間隔（ $d_{002}$ ）が $0.3365 \text{ nm}$ 以下、ラマンスペクトルの $1360 \text{ cm}^{-1}$ のピーク強度（ $I_{1360}$ ）と $1580 \text{ cm}^{-1}$ のピーク強度（ $I_{1580}$ ）の強度比（ $I_{1360}/I_{1580}$ ）が $0.05$ 以上 $0.40$ 未満であることが好ましい。

#### 【0023】

さらに、本発明は、前記複合黒鉛質粒子を製造する方法として、複数の鱗片状の黒鉛が集合して形成された球状または楕円体状の黒鉛造粒物（A）の内部空隙および／または外表面に、炭素質微粒子（C）を含有するメソフェーズ前駆体を充填および／または被覆する工程と、

前記工程によって黒鉛造粒物（A）の内部空隙および／または外表面に形成された充填物および／または被覆物中のメソフェーズ前駆体の揮発分量が $2$ 質量％以上 $8$ 質量％未満となるように焼成する工程と、

前記工程で得られた焼成物を $900 \sim 3200^\circ\text{C}$ で熱処理する工程とを有することを特徴とする複合黒鉛質粒子の製造方法を提供する。

#### 【0024】

また、本発明は、前記複合黒鉛質粒子を用いたことを特徴とするリチウムイオン二次電池用負極、および該リチウムイオン二次電池用負極を用いたことを特徴とするリチウムイオン二次電池を提供する。

#### 【0025】

【発明の実施の形態】



以下、本発明の複合黒鉛質粒子の構成成分およびその製造方法、ならびにリチウムイオン二次電池用負極およびリチウムイオン二次電池について詳細に説明する。

【0026】

本発明の複合黒鉛質粒子は、複数の鱗片状の黒鉛が集合して形成された黒鉛造粒物（A）と、該黒鉛造粒物（A）の内部空隙に充填および／または外表面を被覆する炭素質層（B）と、該炭素質層（B）内に含まれる炭素質微粒子とを主要構成要素とするものである。炭素質層（B）は、鱗片状の黒鉛のそれぞれを被覆していてもよいし、鱗片状の黒鉛の間、すなわち、黒鉛造粒物（A）の内部空隙に充填され、あるいは該黒鉛の間に介在し、黒鉛同士を連絡するとともに、黒鉛造粒物（A）全体の外表面を被覆し、少なくとも黒鉛造粒物（A）の外側に露出する外表面が炭素質層（B）によって被覆された複合構造を有する、球状～楕円体状の粒子である。

10

【0027】

<黒鉛造粒物>

本発明の複合黒鉛質粒子の構成要素である黒鉛造粒物（A）は、複数の鱗片状の黒鉛を造粒して形成されるものである。鱗片状の黒鉛としては、天然黒鉛、人造黒鉛のほか、タール・ピッチを原料としたメソフェーズ焼成炭素（バルクメソフェーズ）、コークス類（生コークス、グリーンコークス、ピッチコークス、ニードルコークス、石油コークス等）などを黒鉛化したもの等が挙げられ、特に、結晶性の高い天然黒鉛を複数用いて造粒されたものが好ましい。1個の黒鉛造粒物（A）は、通常、鱗片状の黒鉛が2～100個、好ましくは3～20個集合して形成される。また、1個の黒鉛を折りたたんで球状化することもできる。

20

【0028】

これらの黒鉛を複数集合させて黒鉛造粒物（A）を形成する方法は、特に制限されず、例えば、黒鉛前駆体のバインダー共存下で複数の鱗片状黒鉛を混合する方法、複数の鱗片状の黒鉛に機械的外力を付与する方法、両者の併用などが挙げられるが、バインダー成分を用いずに機械的外力を付与して造粒する方法が特に好ましい。機械的外力を付与するための装置としては、例えば、カウンタジェットミル（ホソカワミクロン（株）製）、カレントジェット（日清エンジニアリング（株）製）などの粉碎機、SARARA（川崎重工（株）製）、GRANUREX（フロイント産業（株）製）、アグロマスター（ホソカワミクロン（株）製）、ニューグラマシン（（株）セイシン企業製）などの造粒機、加圧ニーダー、二本ロールなどの混練機、回転ボールミル、ハイブリダイゼーションシステム（（株）奈良機械製作所製）、メカノマイクロス（（株）奈良機械製作所製）、メカノフュージョンシステム（ホソカワミクロン（株）製）などの剪断圧縮加工機を使用することができる。

30

【0029】

本発明において、黒鉛造粒物（A）は、造粒物粒子内空隙率が50%以下、好ましくは30%以下にまで緻密に造粒されていることが好ましい。空隙率が50%を超える場合には、充填物または被覆物である炭素質層（B）の必要量が多くなって放電容量が低下したり、被覆後に複合黒鉛質粒子内に空隙が残存することにより高密度で負極を作製した場合に複合黒鉛質粒子が破壊されるおそれがある。

40

【0030】

黒鉛造粒物（A）の平均粒子径は5～100 $\mu$ mの範囲内であることが好ましく、5～30 $\mu$ mであることがさらに好ましい。

また、黒鉛造粒物（A）は球状～楕円体状の形状を有するものが好ましく、アスペクト比（長軸方向とそれに直交する短軸方向の長さの比）が3以下であることが好ましく、2以下がさらに好ましい。

【0031】

<炭素質層（B）>

本発明の複合黒鉛質粒子において、炭素質層（B）は、複数の鱗片状の黒鉛が集合して形成される黒鉛造粒物（A）の内部空隙に充填、および／または黒鉛造粒物（A）の外表面

50

を被覆する、黒鉛造粒物 (A) よりも結晶性の低いものである。黒鉛造粒物 (A) の炭素網面層の面間隔 ( $d_{002}$ ) は、好ましくは  $0.3362\text{ nm}$  以下、さらに好ましくは  $0.3358\text{ nm}$  以下であるのに対し、炭素質層 (B) の  $d_{002}$  は好ましくは  $0.3362 \sim 0.3500\text{ nm}$ 、さらに好ましくは  $0.3365 \sim 0.3400\text{ nm}$  の範囲である。

#### 【0032】

この炭素質層 (B) を形成する炭素質物としては、例えば、タールおよび／またはピッチなどの石油系および／または石炭系重質油、フェノール樹脂、酸素架橋石油ピッチ、エチレンヘビーオイルや、これらを熱処理し重縮合反応を進行させたものが挙げられる。なかでも加熱によってメソフェーズを形成するメソフェーズ前駆体、特に、タールおよび／またはピッチなどの石油系および／または石炭系重質油が好ましい。

#### 【0033】

炭素質物の被覆量 (充填および被覆に要した総量) は、最終的に得られる複合黒鉛質粒子を構成する、黒鉛造粒物 (A) と、炭素質層 (B) の比率が、(A) : (B) =  $70 \sim 99 : 30 \sim 1$  質量%の割合となるようにすることが望ましい。(B) が  $30$  質量%を超える場合には、焼成後に粒子間が融着しやすくなり、解砕時に炭素質層 (B) の内の表面部分が剥がれ、初期充放電効率が低下することがあり、(B) が  $1$  質量%より少ない場合には、黒鉛造粒物 (A) を完全に被覆することが難しくなり、被覆不足に起因して初期充放電効率が低下することがある。

#### 【0034】

##### <炭素質微粒子>

本発明の複合黒鉛質粒子において、炭素質層 (B) は炭素質微粒子を含有する。炭素質層 (B) に含有される炭素質微粒子は、初期充放電効率、ハイレート特性などの優れた負極材料を得る観点から、平均粒子径  $0.005 \sim 0.5\text{ }\mu\text{m}$  であることが好ましい。ここで、平均粒子径は球体に体積換算した値であり、炭素質微粒子の形状に限定はなく、粒状、球状、鎮状、針状、繊維状、板状、鱗片状などのいずれであってもよい。平均粒子径が規定範囲外の場合には、本発明の効果が得られにくい。

#### 【0035】

炭素質微粒子としては、例えば、石炭微粉、気相炭素粉、コークス粉などの石炭系タール／ピッチ中に介在する一次 Q I (キノリン不溶分) 成分、カーボンブラック、ケッチェンブラック、これらの黒鉛化物、前述の炭素質物あるいは該炭素質物の焼成物、および人造黒鉛、天然黒鉛、黒鉛繊維、カーボンナノファイバーなどの各微粉が例示され、特に限定されない。

#### 【0036】

炭素質層 (B) 中の炭素質微粒子は、最終的にメソフェーズ前駆体が熱処理されて形成される炭素質層 (B) の中に  $1 \sim 10000$  個/ $\mu\text{m}^3$  の範囲で含有されていることが好ましい。 $1$  個/ $\mu\text{m}^3$  よりも少ない場合には初期充放電効率やハイレート特性の改善効果が小さくなり、 $10000$  個/ $\mu\text{m}^3$  よりも多いと放電容量の低下などを引き起こすことがあるので好ましくない。通常、炭素質層 (B) の中には炭素質微粒子が  $0.1 \sim 30$  質量%含有されることが好ましい。炭素質微粒子として石炭系タール／ピッチ中に存在する Q I (キノリン不溶分) 成分を用いる場合には、最終的に得られる炭素質層 (B) に対して  $3 \sim 30$  質量%の範囲が好ましい。本発明において、一次 Q I とは、石炭くず、コークスくずなどをいう。従来は、炭素質層の結晶性を向上させるために一次 Q I の少ないタール／ピッチが望まれ、一次 Q I が約  $0$  のものが炭素質層の前駆体として使用されていた。参考例として、通常のピッチ中の一次 Q I は  $0 \sim 10\%$  程度である。

#### 【0037】

##### <複合黒鉛質粒子の結晶性>

本発明の複合黒鉛質粒子は、外表面や内部空隙に介在する炭素質層 (B) の結晶性が核 (黒鉛造粒物 (A)) の結晶性よりも低いことを特徴とする、複合黒鉛質粒子の表層の結晶性はアルゴンレーザーを用いたラマンスペクトルによって評価される。すなわち、黒鉛構

造に基づく9種の格子振動のうち、網面内格子振動に相当するE<sub>2g</sub>型振動に対応した1580 cm<sup>-1</sup>近傍のラマンスペクトルと、主に表層での結晶欠陥、積層不整などの結晶構造の乱れを反映した1360 cm<sup>-1</sup>近傍のラマンスペクトルを、514.5 nmの波長を持つアルゴンレーザーを用いたラマン分光分析器（日本分光（株）製、NR1100）により測定する。それぞれのラマンスペクトルのピーク強度からその強度比（ $R = I_{1360} / I_{1580}$ ）を算出し、強度比が大きいものほど表面の結晶性が低いと評価することができる。強度比Rは、不可逆容量を小さくする観点から、 $R \geq 0.05$ であるのが好ましい。 $R < 0.05$ の場合には不可逆容量が大きく、十分な電池性能が得られない。これは表面層の結晶化が進みすぎて複合黒鉛質粒子表面での電解液の分解反応が進行しやすくなるためと考えられる。また、高い放電容量を得る観点から、 $R < 0.40$ であることが好ましい。 $R \geq 0.40$ の場合には、炭素質層（B）の放電容量低下が顕著になるため複合黒鉛質粒子に占める炭素質層（B）の比率を小さくする必要がある。この場合、黒鉛造粒物（A）への充填および被覆が不十分になることがあり、初期充放電効率が低下することがある。さらに好ましくは $0.10 \leq R < 0.30$ である。

#### 【0038】

一方、複合黒鉛質粒子の平均的な結晶性は、X線広角回折法における炭素網面層の面間隔（ $d_{002}$ ）および結晶子のC軸方向の大きさ（ $L_c$ ）から判定することができる。すなわち、CuK $\alpha$ 線をX線源、高純度シリコンを標準物質に使用して、複合黒鉛質粒子に対し（002）回折ピークを測定し、そのピーク位置およびその半値幅より、それぞれ $d_{002}$ 、 $L_c$ を算出する。算出方法は学振法に従うものであり、具体的な方法は「炭素繊維」（近代編集社、昭和61年3月発行）733～742頁などに記載されている方法が挙げられる。

#### 【0039】

本発明の複合黒鉛質粒子の黒鉛構造の発達度合いの指標となるX線回折法による $d_{002}$ および $L_c$ は、高い放電容量を発現させる観点から、 $d_{002} \leq 0.3365$  nm、 $L_c \geq 40$  nmであるのが好ましく、 $d_{002} \leq 0.3362$  nm、 $L_c \geq 50$  nmであるのが特に好ましい。 $d_{002} > 0.3365$  nm、 $L_c < 40$  nmの場合には、黒鉛構造の発達の程度が低いいため、黒鉛質材料をリチウムイオン二次電池の負極材料として用いたとき、リチウムのドープ量が小さく、高い放電容量を得ることができない場合がある。

#### 【0040】

<複合黒鉛質粒子の粉体特性>

本発明の複合黒鉛質粒子は、リチウムイオン二次電池負極用材料として使用する場合には、その平均粒子径が5～100  $\mu$ mであることが好ましく、特に5～30  $\mu$ mが好ましい。複合黒鉛質粒子の平均粒子径は、核である黒鉛造粒物（A）の平均粒子径の1.0～1.3倍であることが好ましく、特に好ましくは1.0～1.1倍である。

#### 【0041】

本発明の複合黒鉛質粒子は、天然黒鉛に代表される高結晶性の黒鉛粒子を含有するにもかかわらず、球状に近い形状を得ることができる。球状あるいは楕円体状の形状は、リチウムイオン二次電池負極用材料として、ハイレート特性やサイクル特性の向上に寄与する。黒鉛質粒子の平均アスペクト比は3以下が好ましく、特に2以下が好ましい。

#### 【0042】

また、本発明の複合黒鉛質粒子は、緻密な粒子であり、高い嵩密度を発現することができる。嵩密度が高いと負極を高密度で製造する際の複合黒鉛質粒子の破壊などの問題を軽減することができ有利である。嵩密度は0.5 g/cm<sup>3</sup>以上であることが好ましく、特に0.7 g/cm<sup>3</sup>以上が好ましい。

#### 【0043】

本発明の複合黒鉛質粒子の比表面積はリチウムイオン二次電池の特性や、負極合剤ペーストの性状などに合わせ、任意に設計することが可能である。ただし、20 m<sup>2</sup>/gを超えるとリチウムイオン二次電池の安全性の低下を生じることがある。一般に0.3～5 m

<sup>2</sup> /gであることが好ましく、特に  $3\text{ m}^2$  /g以下であることが好ましい。

#### 【0044】

本発明の複合黒鉛質粒子の製造は、複数の鱗片状の黒鉛が集合して形成された球状または楕円体状の黒鉛造粒物（A）の内部空隙および／または外表面に、炭素質微粒子（C）を含有するメソフェーズ前駆体を充填および／または被覆する工程と、前記工程によって黒鉛造粒物（A）の内部空隙および／または外表面に形成された充填物および／または被覆物中のメソフェーズ前駆体の揮発分量が2質量%以上8質量%未満となるように焼成する工程と、前記工程で得られた焼成物を900～3200℃で熱処理する工程とを有することを特徴とする複合黒鉛質粒子の製造方法（以下、「本発明の方法」という）によって行なうことができる。

10

#### 【0045】

本発明の方法において、複数の鱗片状の黒鉛が集合して形成された球状または楕円体状の黒鉛造粒物（A）の内部空隙および／または外表面に、炭素質微粒子（C）を含有するメソフェーズ前駆体を充填および／または被覆する工程は、メソフェーズ前駆体を溶融状態もしくは溶媒を用いた溶液の状態で、黒鉛造粒物（A）と接触させ、黒鉛造粒物（A）の内部空隙および外表面に含浸、被覆させることによって行なうことができる。含浸、被覆方法に限定はなく、溶融または溶解したメソフェーズ前駆体と黒鉛造粒物（A）を混練する方法、メソフェーズ前駆体の溶液に黒鉛造粒物（A）を浸漬混合した後、加熱および／または減圧によって溶媒を除去する方法、メソフェーズ前駆体の溶液と黒鉛造粒物（A）を浸漬混合した後、スプレードライ方式で溶媒を除去する方法、黒鉛造粒物（A）にメソフェーズ前駆体を接触させた後、溶媒で洗浄して炭素質物の被覆量を調整する方法などのいずれの方法によって行ってもよい。これらの方法においては、均一被覆の観点から、メソフェーズ前駆体溶液に黒鉛造粒物（A）を浸漬し、減圧処理を施す操作を含むことが望ましい。

20

#### 【0046】

本発明の方法において、内部空隙および／または外表面にメソフェーズ前駆体が充填および／または被覆された黒鉛造粒物（A）を焼成し、メソフェーズ前駆体をメソフェーズ化し、その揮発分量を調整する。このとき、メソフェーズ前駆体の揮発分量が2質量%以上8質量%未満となるように焼成される。

#### 【0047】

30

焼成方法は、減圧、常圧、加圧のいずれで行ってもよく、通常は300～1200℃、好ましくは350～600℃の温度範囲で行われる。雰囲気は非酸化性であることが望ましいが、若干の酸化性雰囲気の下で焼成することもできる。なお、焼成工程は複数回行ってもよい。焼成時間は特に制限されないが、通常、0.5～100時間程度である。前記充填または被覆工程において溶媒を用いた場合には、本焼成工程において溶媒除去を兼ねてもよい。

#### 【0048】

焼成後のメソフェーズ被覆体膜（炭素質層（B）の前駆体）は、軟化点（メトラ法）が約360℃以上の固体であり、ある程度黒鉛構造が成長しているものである。黒鉛構造の成長度合いを表す指標としては、メソフェーズ被膜（炭素質層（B）の前駆体）が含有する揮発分量が挙げられる。揮発分量は2質量%以上8質量%未満、好ましくは3～6質量%である。ここで揮発分量は、JIS K2425の固定炭素法に準拠して以下のように測定される。

40

#### 【0049】

揮発分量の測定方法：試料（黒鉛前駆体）1gを坩堝に量り取り、蓋をしないで430℃の電気炉で30分間加熱する。その後、二重坩堝とし、800℃の電気炉で30分間加熱して揮発分を除き、減量率を揮発分とする。

黒鉛構造の成長度合いを表す指標としてキノリン不溶分（QI）を目安とすることもできる。QIが100質量%に近づくほど黒鉛構造が成長していることを意味する。

#### 【0050】

50

ここで、Q I は、J I S K 2 4 2 5 に準拠して、以下のような濾過法により測定される。

Q I 測定法：粉末材料（黒鉛前駆体）をキノリンに溶解させ、75℃で30分間加熱した後、濾過器を用いて熱いうちに吸引濾過する。残分をキノリン、アセトンの順にそれぞれ濾液が無色になるまで洗浄した後、乾燥して質量を量り、キノリン不溶分を算出する。なお濾過助剤として珪藻土を用いる。濾過器はJ I S R 3 5 0 3 に規定する壺型濾過器1 G 4 を用いる。

#### 【0051】

揮発分量が多い、あるいはQ I が低いメソフェーズ被覆体（炭素質層（B）の前駆体）は、解砕後の熱処理工程において溶解性を示す。したがって、このようなメソフェーズ被覆体（炭素質層（B）の前駆体）をそのまま熱処理した場合には、通常は形状が変化したり、材料同士の融着を起す。特に、揮発分量が8質量%以上では、熱処理によって被膜が再溶解し、融着することにより、高密度で負極を作製した場合に融着粒子が破損し被膜が剥がれ、天然黒鉛の露出による初期充放電効率の低下を生じることがあり好ましくない。メソフェーズ被膜（炭素質層（B）の前駆体）のQ I は80質量%超であるのが好ましい。

#### 【0052】

一方、揮発分量が少ない、あるいはQ I が高いメソフェーズ被膜は、上記のような溶解性を示さなくなる（不融化）が、揮発分量が2質量%未満では、被膜の黒鉛化構造が高度に発達してしまい、解砕時に被膜（核を構成する黒鉛造粒物（A）の外側表層にある炭素質層（B））の剥離を生じることがある。したがって、本発明では、揮発分量が2質量%以上8質量%未満、好ましくは3～6質量%のメソフェーズ被膜を形成させる。Q I による

#### 【0053】

##### <解砕工程>

本発明の方法においては、前記焼成工程において融着したメソフェーズ前駆体被覆黒鉛造粒物を解砕する。解砕方式としては公知の各種粉碎方法を採用することができる。例えば、ローラー式、衝撃式、摩擦式、圧縮式、石臼式、動体衝突式、渦流（気流）式、せん断式、振動式などの各種市販粉碎機を使用することができる。

#### 【0054】

本発明の方法においては、焼成時に、熔融変形あるいは固体同士の融着などを生じないので、焼成工程後の形状を維持してそのまま最終的な複合黒鉛質粒子が得られる。このため、熱処理前に所望する製品の形状に調整すれば、熱処理後に所望形状に粉碎や成形する必要がなく工程が簡素化される。さらにはこれによって低結晶化された表面をそのまま保持できるので、本発明の効果をよりよく奏することができる。例えば、本発明の複合黒鉛質粒子をリチウムイオン二次電池用負極材料として使用する場合は、解砕後のメソフェーズ被覆黒鉛造粒物の平均粒子径を5～100μmの範囲内にすることが好ましく、5～50μmがさらに好ましい。また、黒鉛造粒物（A）の平均粒子径の1.0～1.3倍となるように解砕することが望ましい。1.0倍未満の場合には、核である黒鉛造粒物（A）が粉碎され、低結晶化された表面が保持されず、不可逆容量の増大を生じる。また1.3倍を超える場合には、融着した粒子が多数存在し、高密度で負極を製造する際に被膜の剥離などを生じ、初期充放電効率の低下を招くことがある。

解砕後のメソフェーズ被覆黒鉛造粒物の平均アスペクト比は、最終的に得られる複合黒鉛質粒子と同様に3以下が好ましく、2以下がさらに好ましい。

#### 【0055】

##### <熱処理>

複合黒鉛質粒子の前駆体であるメソフェーズ被覆黒鉛造粒物は、るつぼなどの容器に充填し、または熱処理時に焼失する樹脂等で成形して、非酸化性雰囲気下で高温加熱され、本発明の複合黒鉛質粒子が形成される。熱処理温度は、900～3200℃で処理される。熱処理は、被膜が実質的に黒鉛構造を形成するに至らない熱処理温度（900～1500℃）で行なってもよいし、黒鉛構造を形成する熱処理温度（1500～3200℃）で行

なってもよい。熱処理温度が3200℃を超えると、最終的に得られる複合黒鉛質粒子の性状を制御することが難しくなるので好ましくない。

#### 【0056】

中でも、高密度で負極を作製した場合においても優れた電池特性を得る上では、1800～3200℃、特に好ましくは2000～3000℃で熱処理する。このような高温に、0.5～50時間、好ましくは2～20時間加熱することにより、リチウムイオン二次電池負極用材料などとして好適に用いられる本発明の複合黒鉛質粒子が得られる。

#### 【0057】

本発明の複合黒鉛質粒子は、その特徴を活かして負極以外の用途、例えば、燃料電池セパレーター用の導電材や耐火物用黒鉛などにも転用することができるが、特に上記したリチウムイオン二次電池の負極用材料として好適であり、したがって本発明では、さらにこの負極材料を用いたリチウムイオン二次電池負極、さらにはリチウムイオン二次電池が提供される。

#### 【0058】

##### <リチウムイオン二次電池>

本発明のリチウムイオン二次電池は、通常、負極、正極および非水電解質を主たる電池構成要素とし、正・負極はそれぞれリチウムイオンの担持体からなり、充放電過程における非水溶媒の出入は層間で行われる。

本質的に、充電時にはリチウムイオンが負極中にドーブされ、放電時には負極から脱ドーブする電池機構を有する。

#### 【0059】

本発明のリチウムイオン二次電池は、負極材料として上記複合黒鉛質粒子を用いること以外は特に限定されず、他の電池構成要素については一般的なりチウムイオン二次電池の要素に準じる。

#### 【0060】

##### <負極>

上記複合黒鉛質粒子からの負極の製造は、通常の成形方法に準じて行うことができるが、複合黒鉛質粒子の性能を十分に引き出し、かつ粉末に対する賦型性が高く、化学的および電気化学的に安定な負極を得ることができる方法であれば何ら制限されない。

#### 【0061】

負極製造時には、複合黒鉛質粒子に結合剤を加えた負極合剤を用いることができる。結合剤としては、電解質に対して化学的安定性、電気化学的安定性を有するものを用いるのが望ましく、例えばポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン等のフッ素系樹脂、ポリエチレン、ポリビニルアルコール、スチレンブタジエンラバー、さらにはカルボキシメチルセルロースなどが用いられる。これらを併用することもできる。

結合剤は、通常、負極合剤の全量中1～20質量％程度の量で用いるのが好ましい。

#### 【0062】

具体的には、例えば、複合黒鉛質粒子を分級等によって適当な粒径に調整し、結合剤と混合することによって負極合剤を調製し、この負極合剤を、通常、集電体の片面もしくは両面に塗布することで負極合剤層を形成することができる。

この際には通常の溶媒を用いることができ、負極合剤を溶媒中に分散させ、ペースト状とした後、集電体に塗布、乾燥すれば、負極合剤層が均一かつ強固に集電体に接着される。ペーストは、翼式ホモミキサーにて300～3000rpm程度で攪拌することにより調製することができる。

#### 【0063】

例えば、複合黒鉛質粒子と、ポリテトラフルオロエチレン等のフッ素系樹脂粉末を、イソプロピルアルコール等の溶媒中で混合、混練した後、塗布することができる。また、複合黒鉛質粒子と、ポリフッ化ビニリデン等のフッ素系樹脂粉末あるいはカルボキシメチルセルロース等の水溶性粘結剤を、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミドあるいは水、アルコール等の溶媒と混合してスラリーとした後、塗布することができる。

## 【0064】

複合黒鉛質粒子と結合剤の混合物を集電体に塗布する際の塗布厚は10～200 $\mu$ mとするのが適当である。

また、複合黒鉛質粒子と、ポリエチレン、ポリビニルアルコールなどの樹脂粉末とを乾式混合し、金型内でホットプレス成形することもできる。

負極合剤層を形成した後、プレス加圧等の圧着を行うと、負極合剤層と集電体との接着強度をさらに高めることができる。

## 【0065】

負極に用いる集電体の形状は、特に限定されないが、箔状、あるいはメッシュ、エキスパンドメタル等の網状のもの等が用いられる。集電体の材質としては、例えば、銅、ステンレス、ニッケル等を挙げることができる。集電体の厚みは、箔状の場合、5～20 $\mu$ m程度が好適である。

## 【0066】

<正極>

正極の材料（正極活物質）としては、充分量のリチウムをドーブ／脱ドーブし得るものを選択するのが好ましい。そのような正極活物質としては、例えば、リチウム含有遷移金属酸化物、遷移金属カルコゲン化物、バナジウム酸化物（ $V_2O_5$ 、 $V_6O_{13}$ 、 $V_2O_4$ 、 $V_3O_8$  など）およびそのLi化合物などのリチウム含有化合物、一般式 $M_xM_yO_zS_r$ （式中Xは $0 \leq X \leq 4$ 、Yは $0 \leq Y \leq 1$ の範囲の数値であり、Mは遷移金属などの金属を表す）で表されるシェブレル相化合物、活性炭、活性炭素繊維などを用いることができる。

## 【0067】

上記リチウム含有遷移金属酸化物は、リチウムと遷移金属との複合酸化物であり、リチウムと2種類以上の遷移金属を固溶したものであってもよい。リチウム含有遷移金属酸化物は、具体的には、 $LiM(1)_pM(2)_qO_r$ （式中Pは $0 \leq P \leq 1$ の範囲の数値であり、M(1)、M(2)は少なくとも一種の遷移金属元素からなる。）あるいは $LiM(1)_pM(2)_qO_r$ （式中Qは $0 \leq Q \leq 1$ の範囲の数値であり、M(1)、M(2)は少なくとも一種の遷移金属元素からなる。）で示される。

上記において、Mで示される遷移金属元素としては、Co、Ni、Mn、Cr、Ti、V、Fe、Zn、Al、In、Snなどが挙げられ、好ましくはCo、Fe、Mn、Ti、Cr、V、Al等が挙げられる。

## 【0068】

リチウム含有遷移金属酸化物としては、より具体的には、 $LiCoO_2$ 、 $Li_{1-p}Ni_pM_{1-q}O_2$ （MはNiを除く上記遷移金属元素、好ましくはCo、Fe、Mn、Ti、Cr、V、Alから選ばれる少なくとも一種、 $0.05 \leq p$ 、 $0.5 \leq q \leq 1.0$ である。）で示されるリチウム複合酸化物、 $LiNiO_2$ 、 $LiMnO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ などが挙げられる。

## 【0069】

上記のようなリチウム含有遷移金属酸化物は、例えば、Li、遷移金属の酸化物または塩類を出発原料とし、これら出発原料を組成に応じて混合し、酸素雰囲気下600℃～1000℃の温度範囲で焼成することにより得ることができる。なお出発原料は酸化物または塩類に限定されず、水酸化物等からも合成可能である。

本発明のリチウムイオン二次電池では、正極活性物質として、上記化合物を単独で使用しても2種類以上併用してもよい。また、例えば、正極中に、炭酸リチウム等の炭素塩を添加することもできる。

## 【0070】

このような正極材料によって正極を形成するには、例えば、正極材料と結合剤および電極に導電性を付与するための導電剤よりなる正極合剤を集電体の両面に塗布することで正極合剤層を形成する。結合剤としては、負極で例示したものがいずれも使用可能である。導電剤としては、例えば、炭素材料、黒鉛やカーボンブラックが用いられる。

## 【0071】

集電体の形状は特に限定されず、箔状、あるいはメッシュ、エキスパンドメタル等の網状等のものが用いられる。例えば、集電体としては、アルミニウム箔、ステンレス箔、ニッケル箔等を挙げることができる。その厚さとしては、 $10 \sim 40 \mu\text{m}$  のものが好適である。

## 【0072】

また、正極の場合も負極と同様に、正極合剤を溶剤中に分散させることでペースト状にし、このペースト状の正極合剤を集電体に塗布、乾燥することによって正極合剤層を形成してもよく、正極合剤層を形成した後、さらにプレス加圧等の圧着を行ってもよい。これにより正極合剤層が均一かつ強固に集電体に接着される。

10

## 【0073】

以上の負極および正極を形成するに際しては、従来公知の導電剤や結着剤などの各種添加剤を適宜に使用することができる。

## 【0074】

## &lt;電解質&gt;

本発明のリチウムイオン二次電池に用いられる電解質としては、通常の非水電解液に使用されている電解質塩を用いることができ、例えば、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiCH}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OSO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OSO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OSO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}((\text{CF}_3)_2\text{CHOSO}_2)_2$ 、 $\text{LiB}[\text{C}_6\text{H}_5(\text{CF}_3)_2]_4$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiSiF}_6$  などのリチウム塩などを用いることができる。特に、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$  が酸化安定性の点から好ましく用いられる。

20

電解液中の電解質塩濃度は、 $0.1 \sim 5 \text{ mol/L}$  が好ましく、 $0.5 \sim 3.0 \text{ mol/L}$  がより好ましい。

## 【0075】

上記非水電解質は、液系の非水電解液としてもよいし、固体電解質あるいはゲル電解質等、高分子電解質としてもよい。前者の場合、非水電解質電池は、いわゆるリチウムイオン電池として構成され、後者の場合、非水電解質電池は、高分子固体電解質電池、高分子ゲル電解質電池等の高分子電解質電池として構成される。

30

## 【0076】

液系の非水電解質液とする場合には、溶媒として、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、1, 1-または1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、1, 3-ジオキソラン、4-メチル-1, 3-ジオキソラン、アニソール、ジエチルエーテル、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、プロピオニトリル、ホウ酸トリメチル、ケイ酸テトラメチル、ニトロメタン、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、酢酸エチル、トリメチルオルトホルメート、ニトロベンゼン、塩化ベンゾイル、臭化ベンゾイル、テトラヒドロチオフェン、ジメチルスルホキシド、3-メチル-2-オキサゾリドン、エチレングリコール、ジメチルサルファイト等の非プロトン性有機溶媒を用いることができる。

40

## 【0077】

非水電解質を高分子固体電解質、高分子ゲル電解質等の高分子電解質とする場合には、可塑剤（非水電解液）でゲル化されたマトリクス高分子を含み、このマトリクス高分子としては、ポリエチレンオキサイドやその架橋体等のエーテル系高分子、ポリメタクリレート系、ポリアクリレート系、ポリビニリデンフルオライドやビニリデンフルオライド-ヘキサフルオロプロピレン共重合体等のフッ素系高分子等を単独、もしくは混合して用いることができる。

これらの中で、酸化還元安定性の観点等から、ポリビニリデンフルオライドやビニリデン

50



フルオライドーヘキサフルオロプロピレン共重合体等のフッ素系高分子を用いることが望ましい。

#### 【0078】

これらの高分子固体電解質、高分子ゲル電解質に含有される可塑剤を構成する電解質塩や非水溶媒としては、前述のものがいずれも使用可能である。ゲル電解質の場合、可塑剤である非水電解液中の電解質塩濃度は、 $0.1 \sim 5 \text{ mol/L}$  が好ましく、 $0.5 \sim 2.0 \text{ mol/L}$  がより好ましい。

#### 【0079】

このような固体電解質の製造方法は特に制限されないが、例えば、マトリックスを形成する高分子化合物、リチウム塩および溶媒を混合し、加熱して溶融する方法、適当な有機溶剤に高分子化合物、リチウム塩および溶媒を溶解させた後、有機溶剤を蒸発させる方法、ならびに高分子電解質の原料となる重合性モノマー、リチウム塩および溶媒を混合し、それに紫外線、電子線または分子線などを照射して重合させ高分子電解質を製造する方法等を挙げることができる。

また、前記固体電解質中の溶媒の添加割合は、 $10 \sim 90$  質量%が好ましく、さらに好ましくは、 $30 \sim 80$  質量%である。 $10 \sim 90$  質量%であると、導電率が高く、かつ機械的強度が高く、成膜しやすい。

#### 【0080】

本発明のリチウムイオン二次電池においては、セパレーターを使用することもできる。

セパレーターは、特に限定されるものではないが、例えば織布、不織布、合成樹脂製微多孔膜等が挙げられる。特に合成樹脂製微多孔膜が好適に用いられるが、その中でもポリオレフィン系微多孔膜が、厚さ、膜強度、膜抵抗の面で好適である。具体的には、ポリエチレンおよびポリプロピレン製微多孔膜、またはこれらを複合した微多孔膜等である。

#### 【0081】

本発明のリチウムイオン二次電池においては、初期充放電効率が改善したことから、ゲル電解質を用いることが可能である。

ゲル電解質二次電池は、本発明の複合黒鉛質材料を含有する負極と、正極およびゲル電解質を、例えば、負極、ゲル電解質、正極の順で積層し、電池外装材内に収容することで構成される。なお、これに加えてさらに負極と正極の外側にゲル電解質を配するようにしてもよい。このような本発明の複合黒鉛質材料を負極に用いるゲル電解質二次電池では、ゲル電解質にプロピレンカーボネートが含有され、また黒鉛質材料粉末としてインピーダンスを十分に低くできる程度に小粒径のものをを用いた場合でも、不可逆容量が小さく抑えられる。したがって、大きな放電容量が得られるとともに高い初期充放電効率が得られる。

#### 【0082】

さらに、本発明のリチウムイオン二次電池の構造は任意であり、その形状、形態について特に限定されるものではなく、円筒型、角型、コイン型、ボタン型等の中から任意に選択することができる。より安全性の高い密閉型非水電解液電池を得るためには、過充電等の異常時に電池内圧上昇を感知して電流を遮断させる手段を備えたものであることが望ましい。高分子固体電解質電池や高分子ゲル電解質電池の場合には、ラミネートフィルムに封入した構造とすることもできる。

#### 【0083】

##### 【実施例】

次に、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

#### 【0084】

##### (実施例1)

##### <黒鉛造粒物(A)の調製>

平均粒子径  $30 \mu\text{m}$ 、揮発分  $0.7\%$  の鱗片状の高結晶性天然黒鉛粒子を図2に示す剪断圧縮加工機（（株）奈良機械製作所製、ハイブリダイゼーションシステム）を用いて、造粒処理を行った。すなわち、ロータの周速度  $60 \text{ m/s}$  で処理時間3分の条件で処理する

ことにより、該装置内に投入された天然黒鉛粒子に、主として衝撃力、圧縮力、摩擦力、せん断力などの機械的外力を繰り返し付加した。その結果、天然黒鉛粒子が造粒され、緻密な球状～楕円体状の黒鉛造粒物（A）が形成された。得られた黒鉛造粒物（A）は、平均粒子径が $20\mu\text{m}$ 、アスペクト比が1.7、X線広角回折法による結晶性が $d_{002}=0.3355\text{nm}$ 、 $L_c=86\text{nm}$ であった。なお、得られた黒鉛造粒物（A）の断面を研磨し、走査型電子顕微鏡を用いて粒子内の空隙率（面積率）を測定したところ、約15%であった。

#### 【0085】

<複合黒鉛質粒子の製造>

揮発分を約40質量%含有するコールタールピッチ（川崎製鉄（株）製、PK-Q L、一次Q I=0質量%）44質量部に、タール中油76質量部、炭素質微粒子としてケッチェンブラック（平均粒子径 $0.03\mu\text{m}$ ）0.15質量部（最終的に得られる炭素質層（B）に対して約0.6質量%、約 $1870\text{個}/\mu\text{m}^3$ 相当）の割合で分散混合し、コールタールピッチ溶液を製造した。

#### 【0086】

攪拌機内にコールタールピッチ溶液120質量部に対して、前記黒鉛造粒物（A）を100質量部の質量割合で投入し、 $150^\circ\text{C}$ で1時間浸漬、攪拌後、徐々に昇温、減圧し、3時間後に機内圧力 $50\text{mmHg}$ 、 $200^\circ\text{C}$ に達するまで攪拌を続け、溶媒であるタール中油を除去した。得られたメソフェーズ前駆体被覆黒鉛を鋼鉄製容器に充填した。揮発ガスの燃焼処理装置を具備した焼成炉において、不活性ガス流通下にメソフェーズ前駆体被覆黒鉛を $470^\circ\text{C}$ で20時間焼成して、前記投入された黒鉛造粒物（A）100質量部に対して126質量部の割合の質量の焼成品を得た。焼成品は、黒鉛造粒物（A）を形成する複数の鱗片状の黒鉛粒子の間の内部空隙に炭素質層（B）が充填および／または黒鉛造粒物（A）の外表面に炭素質層が被覆された形態の被覆黒鉛質前駆体粒子がわずかに融着した状態であった。

#### 【0087】

ここで、比較用にコールタールピッチ溶液を、黒鉛造粒体を入れずに単独で、上記と同様に焼成処理したところ、焼成前の質量を120質量部とすると、焼成後に25質量部の割合の質量となった。この結果から、前記被覆黒鉛質粒子における炭素質層／黒鉛造粒体の質量割合は $20/80$ と計算された。また、焼成品全体の揮発分量は1.4質量%であった。このことから、焼成後の黒鉛造粒物（A）の揮発分量0.7質量%とし、炭素質層の揮発分量を $x$ とすると、 $0.7 \times 0.8 + x \times 0.2 = 1.4$ であるから、炭素質層の揮発分量は約4.2質量%と計算される。これに対して、比較用に得られたコールタールピッチ溶液の単独焼成品の揮発分量の実測値：4.3質量%であり、このことから、概ね炭素質層の比率の計算値が正しいことが支持された。

#### 【0088】

得られた焼成品を衝撃式粉碎機で解砕して、平均粒子径が $22\mu\text{m}$ 、アスペクト比が1.7の複合黒鉛質粒子前駆体を得た。

次いで、複合黒鉛質粒子前駆体を黒鉛るつばに充填し、るつばの周囲にコークスブリーズを充填して $2800^\circ\text{C}$ で5時間熱処理した。黒鉛化して得られた複合黒鉛質粒子に融着や変形は認められず、粒子形状が保持されていた。得られた複合黒鉛質粒子の平均粒子径は $21\mu\text{m}$ 、アスペクト比は1.7、比表面積は $0.8\text{m}^2/\text{g}$ 、嵩密度は $1.00\text{g}/\text{cm}^3$ であった。X線広角回折法による結晶性は $d_{002}=0.3358\text{nm}$ 、 $L_c=85\text{nm}$ 、ラマン分光法によるR値は0.12であった。

#### 【0089】

この黒鉛質粒子を用いて、以下の方法にしたがって、作用電極（負極）を製造した。

<負極合剤ペーストの調製>

上記で得られた複合黒鉛質粒子を90質量%、結合剤としてポリフッ化ビニリデン10質量%の割合で、N-メチルピロリドンを溶剤に用いて混合し、ホモキサーを用いて $2000\text{rpm}$ で30分間攪拌し、有機溶剤系負極合剤ペーストを調製した。

## 【0090】

## &lt;作用電極（負極）の製造&gt;

上記の負極合剤ペーストを、銅箔（図1に示す集電材7b）上に均一な厚さで塗布し、さらに真空中で90℃で溶剤を揮発させて乾燥した。次に、この銅箔上に塗布された負極合剤をローラープレスによって加圧し、さらに直径15.5mmの円形状に打ち抜くことで、集電体に密着した負極合剤層からなる、図1に示す作用電極（負極）2を製造した。

## 【0091】

## &lt;対極の製造&gt;

リチウム金属箔を、ニッケルネットに押付け、直径15.5mmの円柱状に打ち抜いて、ニッケルネットからなる集電体（図1中の7a）と、該集電体に密着したリチウム金属箔 10  
からなる対極（図1中の4）を製造した。

## 【0092】

## &lt;電解質&gt;

プロピレンカーボネート10 mol%、エチレンカーボネート50 mol%およびジエチルカーボネート40 mol%の割合の混合溶媒に、 $\text{LiClO}_4$ を1 mol/dm<sup>3</sup>となる濃度で溶解させ、非水電解液を調製した。

得られた非水電解液をポリプロピレン多孔質体に含浸させ、電解質液が含浸されたセパレータ（図1中の5）を準備した。

## 【0093】

## &lt;評価電池の製造&gt;

評価電池として図1に示すボタン型二次電池を製造した。

このボタン型二次電池は、外装カップ1と外装缶3とは、その周縁部において絶縁ガスケット6を介してかしめられた密閉構造を有し、その内部に、外装缶3の内面から順に、ニッケルネットからなる集電体7a、リチウム箔よりなる円盤状の対極4、電解質溶液が含浸されたセパレータ5、負極合剤からなる円盤状の作用電極（負極）2および銅箔からなる集電体7bが積層された電池系を構成する。

## 【0094】

この評価電池は、電解質溶液を含浸させたセパレータ5を、集電体7bに密着した作用電極2と、集電体7aに密着した対極4との間に挟んで積層した後、作用電極2を外装カップ1内に、対極4を外装缶3内に収容して、外装カップ1と外装缶3とを合わせ、外装カ 30  
ップ1と外装缶3との周縁部を絶縁ガスケット6を介してかしめ密閉して製造した。

## 【0095】

この評価電池は、実電池において負極用活物質として使用可能な黒鉛質材料を含有する作用電極（負極）2と、リチウム金属箔からなる対極4とから構成される電池である。

## 【0096】

以上のようにして製造された評価電池について、25℃の温度で下記のような充放電試験を行った。

## &lt;充放電試験&gt;

0.9mAの電流値で回路電圧が0mVに達するまで定電流充電を行い、回路電圧が0mVに達した時点で定電圧充電に切り替え、さらに電流値が20μAになるまで充電を続 40  
けた後、120分間休止した。

## 【0097】

次に0.9mAの電流値で、回路電圧が2.5Vに達するまで定電流放電を行った。このとき第1サイクルにおける通電量から充電容量と放電容量を求め、次式から初期充放電効率を計算した。

初期充放電効率(%) = (第1サイクルの放電容量 / 第1サイクルの充電容量) × 100  
なおこの試験では、リチウムイオンを炭素材料中にドーブする過程を充電、黒鉛質材料から脱ドーブする過程を放電とした。

## 【0098】

次いで、第2サイクルにおいて、第1サイクルと同様にして充電したのち、18mAの電 50

流値で、回路電圧が2.5 Vに達するまで定電流放電を行った。このとき第1サイクルにおける放電容量から、次式に従って急速放電効率を求め、ハイレート特性を評価した。

急速放電効率 (%) = (第2サイクルの放電容量 / 第1サイクルの放電容量) × 100

【0099】

また、これらの評価とは別に第1サイクルと同一条件で10回充放電を繰り返し、次式に従ってサイクル特性を評価した。

サイクル特性 (%) = (第10サイクルの放電容量 / 第1サイクルの放電容量) × 100

【0100】

さらに、これらの充放電試験を負極の電極密度を変えて行った。測定された複合黒鉛質粒子1 gあたりの放電容量 (mA h / g)、初回充放電効率 (%)、急速放電効率 (%)、  
10 サイクル特性 (%) の値を表1に示す。

表1に示されるように、作用電極 (実電池の負極に相当) に実施例1複合黒鉛質粒子 (本発明例) を用いたりチウムイオン二次電池は、黒鉛の理論容量 (372 mA h / g) に近い高い放電容量を示し、かつ高い初期充放電効率 (すなわち小さな不可逆容量) を有する。さらに、急速充放電効率やサイクル特性にも優れる。特に、電極密度を高く設定した場合においても、優れた急速充放電効率とサイクル特性を示す。

【0101】

(実施例2~3)

炭素質微粒子の種類を表1に示すものに代えた以外は、実施例1と同様に黒鉛質粒子を製造し、評価電池による充放電試験を行い、放電容量の測定、初期充放電効率、急速充放電  
20 効率およびサイクル特性を評価した。

【0102】

(比較例1)

実施例1の黒鉛造粒体 (A) に炭素質物による充填および被覆処理を施さず、黒鉛造粒体 (A) を単独で負極用材料として用いて評価電池を製造し、結晶性および充放電試験を行った。結果を表1に示す。

表1に示される結果から、本発明の複合黒鉛質粒子の特徴である炭素質層 (B) を設けない黒鉛造粒体を負極用材料として用いた場合には、初期充放電効率が著しく小さかった。また、急速充放電効率やサイクル特性が低く、悪化する傾向が認められた。

【0103】

(比較例2)

実施例2の炭素質層 (B) 中に炭素質微粒子を含有しない以外は実施例2と同様の複合黒鉛質粒子を製造し、結晶性の評価および充放電試験による電池特性の評価を行った。結果を表1に示す。

表1に示されるように、炭素質層が炭素質微粒子を含有しない場合には、初期充放電効率が若干小さく、急速放電効率、サイクル特性が低い。

【0104】

(実施例4)

実施例1で用いたコールタールピッチを、一次QI成分を10質量%含有するコールタールピッチに置き換えて (一次QI成分: 平均粒子径0.2 μm、最終的に得られる炭素質  
40 層 (B) に対して約17質量%、約40個 / μm<sup>3</sup> 相当)、ケッチェンブラックを配合しない以外は、実施例1と同様にして複合黒鉛質粒子前駆体を製造した。これを黒鉛るつばに充填し、るつばの周囲にコークスブリーズを充填して2500℃で5時間熱処理した。黒鉛化して得られた複合黒鉛質粒子に融着や変形は認められず、粒子形状が保持されていた。

【0105】

得られた複合黒鉛質粒子の平均粒子径は21 μm、アスペクト比は1.7、比表面積は1.2 m<sup>2</sup> / g、嵩密度は0.97 g / cm<sup>3</sup> であった。X線広角回折法による結晶性はd<sub>002</sub> = 0.3360 nm、Lc = 82 nm、ラマン分光法によるR値は0.15であった。

## 【0106】

得られた複合黒鉛質粒子を用いて、実施例1と同様に評価電池を作製して、充放電試験を行い、各種評価を行った。結晶性および電池特性の結果を表1に示す。

## 【0107】

表1に示されるように、実施例4の複合黒鉛質粒子を負極用材料に用いた評価電池は、黒鉛の理論容量 ( $372 \text{ mA h/g}$ ) に近い高い放電容量を示し、かつ高い初期充放電効率 (すなわち小さな不可逆容量) を有する。さらに、急速放電効率やサイクル特性にも優れる。特に、電極密度を高く設定した場合においても、優れた急速放電効率とサイクル特性を有する。

## 【0108】

10

## (比較例3)

黒鉛として鱗片状天然黒鉛 (平均粒径  $30 \mu\text{m}$ 、厚み  $5 \mu\text{m}$ ) を造粒せずに、そのまま用いた以外は実施例1と同様に黒鉛質粒子を製造し、結晶性の評価および評価電池による充放電試験を行った。

## 【0109】

## (比較例4)

実施例4において、黒鉛造粒物を用いなかった以外は、実施例4と同様に黒鉛質粒子を製造し、結晶性の評価および評価電池による充放電試験を行った。

## 【0110】

## 【表1】

20

表1 (その1)

	黒鉛造粒物 (A)	メソフェーズ 前躯体	炭素質微粒子 (C)			焼成後のメソ フェーズ前躯体 の揮発分量 (質量%)	解砕後の 平均直径 ( $\mu\text{m}$ )	熱処理 温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )
			種類	平均直径 ( $\mu\text{m}$ )	含有量* (質量%)			
実施例 1	鱗片状黒鉛造粒物	コーク-ピッチ	ケッチェンダック	0.03	0.6	4.2	22	2800
実施例 2	鱗片状黒鉛造粒物	コーク-ピッチ	黒鉛化カーボン ダック	0.05	2	3.5	22	2200
実施例 3	鱗片状黒鉛造粒物	コーク-ピッチ	ケッチェンダック	0.03	3	7.0	22	1300
実施例 4	鱗片状黒鉛造粒物	コーク-ピッチ	一次QI成分	0.2	17	5.5	21	2500
比較例 1	鱗片状黒鉛造粒物	なし	なし	なし	0	0	未解砕	未処理
比較例 2	鱗片状黒鉛造粒物	コーク-ピッチ	なし	なし	0	3.5	21	2200
比較例 3	鱗片状黒鉛**	コーク-ピッチ	ケッチェンダック	0.03	0.6	4.5	36	2800
比較例 4	なし	コーク-ピッチ	一次QI成分	0.2	17	5.5	24	2500

注 \* : 焼成後の炭素質層中の値

\*\* : 鱗片状黒鉛を造粒せずに使用

【0111】  
【表2】

10

20

30

40

表1 (その2)

	複合黒鉛質粒子の特性							
	黒鉛造粒物(A) /炭素質層(B) (質量比)	平均直径 ( $\mu\text{m}$ )	7スベ 比	比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	かさ密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	X線回折		ラマン分光 R値
						$d_{002}$ (nm)	Lc (nm)	
実施例1	80/20	21	1.7	0.8	1.00	0.3358	85	0.12
実施例2	90/10	21	1.7	1.6	0.71	0.3357	80	0.24
実施例3	95/5	21	1.8	2.2	0.58	0.3357	75	0.27
実施例4	80/20	21	1.7	1.2	0.97	0.3360	82	0.15
比較例1	100/0	20	1.7	4.9	0.45	0.3355	86	0.04
比較例2	90/10	21	1.7	1.5	0.73	0.3357	83	0.21
比較例3	80/20	34	5.0	1.1	0.37	0.3359	55	0.09
比較例4	0/100	24	3.1	0.7	0.85	0.3369	32	0.20

【0112】  
【表3】

10

20

30

40

表1 (その3)

	電池特性							
	電極密度: 1.6 g/cm <sup>3</sup>				電極密度: 1.8 g/cm <sup>3</sup>			
	放電容量 (mAh/g)	初期充放電効率 (%)	急速放電効率 (%)	サイクル特性 (%)	放電容量 (mAh/g)	初期充放電効率 (%)	急速放電効率 (%)	サイクル特性 (%)
実施例1	362	94	90	94	362	93	89	93
実施例2	363	92	90	94	363	91	90	92
実施例3	365	92	91	95	364	90	90	90
実施例4	364	93	91	95	364	92	88	93
比較例1	368	84	74	64	366	79	30	44
比較例2	364	90	84	89	364	87	81	86
比較例3	361	88	79	78	360	84	65	54
比較例4	328	90	82	85	*	*	*	*

注 \*: 電極密度が1.8 g/cm<sup>3</sup>まで上がらないので、測定中止

【0113】

【発明の効果】

本発明の複合黒鉛質粒子は、リチウムイオン二次電池用負極材料として用いたときに、高い放電容量および高い初期充放電効率（不可逆容量が小さい）、さらに優れたハイレート特性およびサイクル特性をともに得ることができる。

また、本発明の方法によれば、前記複合黒鉛質粒子を、黒鉛化時の融着などを抑制しつつ生産性良く製造することができる。

10

20

30

40

50



さらに、この複合黒鉛質粒子を用いる本発明のリチウムイオン二次電池用負極、およびその負極を用いる本発明のリチウムイオン二次電池は、高い放電容量を維持したまま、不可逆容量を低減することが可能であり、さらに、初期充放電効率、急速放電効率、サイクル特性を大幅に改善することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の実施例および比較例で作製し、充放電特性の評価に用いた評価電池の断面図である。

【図 2】 本発明で用いた剪断圧縮加工機（造粒機）の概略図である。

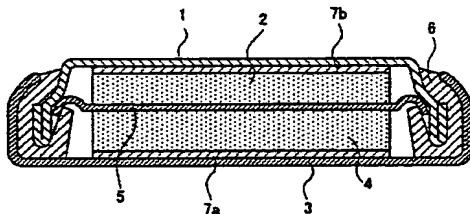
【符号の説明】

- 1 外装カップ
- 2 作用電極
- 3 外装缶
- 4 対極
- 5 セパレータ
- 6 絶縁ガasket
- 7 a, 7 b 集電体
- 21 固定ドラム
- 22 ローター
- 23 黒鉛前駆体
- 24 循環機構
- 25 排出機構
- 26 ブレード
- 27 ステーター
- 28 ジャケット

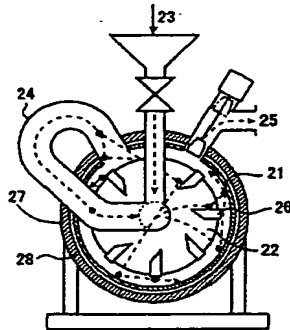
10

20

【図 1】



【図 2】



---

フロントページの続き

(72)発明者 羽多野 仁美

千葉県千葉市中央区川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究所内

(72)発明者 油谷 敏

千葉県千葉市中央区川崎町1番地 川崎製鉄株式会社千葉製鉄所内

(72)発明者 北川 淳一

東京都千代田区九段北四丁目1番3号 アドケムコ株式会社内

(72)発明者 田林 一晃

東京都千代田区九段北四丁目1番3号 アドケムコ株式会社内

F ターム(参考) SH029 AJ02 AJ05 AK03 AK07 AL07 AM03 AM04 AM16 CJ02 HJ01

HJ04 HJ06 HJ14

SH050 AA02 AA07 BA17 BA18 CB08 GA02 HA01 HA04 HA05 HA14

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: \_\_\_\_\_**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**